

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-010672

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

C30B 11/00

(21)Application number : 05-154883

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1993

(72)Inventor : KUWABARA YOSHINORI

MAKIKAWA SHINJI

RIYUUOU TOSHIHIKO

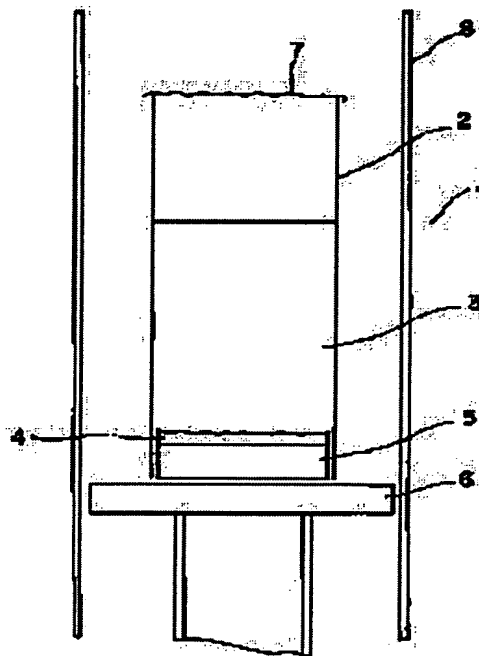
## (54) PRODUCTION OF SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a single crystal without any crack and bubbly inclusions with good productivity by installing a substance transparent in the visible and infrared regions in the presence of a seed crystal and growing the single crystal according to the Bridgman method.

**CONSTITUTION:** A platinum crucible 2 is installed in an electric furnace 1 and a melt 3 of a polycrystal melted by heating with a heater part is held in the crucible 2. A platy seed crystal 4 is placed under the platinum crucible 2 and a substance 5 transparent in the visible and infrared regions is installed under the seed crystal 4. Thereby, the melt 3 is brought into contact with the seed crystal 4 according to the

Bridgman method. As a result, the melt is lowered under a furnace 1 kept at a lower temperature at a lowering speed according to the crystal growth to grow a single crystal in the crucible 2. Since the substance 5 transparent in the visible and infrared regions is installed under the seed crystal, cracks are not caused in the single crystal in this case without producing bubbly inclusions.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2934121

[Date of registration] 28.05.1999

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the single crystal characterized by coming to install the transparent matter in the bottom of seed crystal in visible and an infrared region in the approach of growing up a single crystal using seed crystal from melt with a Bridgman method.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of a single crystal of making a single crystal raising with sufficient productivity, with the manufacture approach of a single crystal, especially a Bridgman method.

[0002]

[Description of the Prior Art] This is performed by the equipment shown in drawing 2 although a Bridgman method is well-known. Drawing 2 shows the sectional view of the single crystal growth approach by the Bridgman method, the platinum crucible 12 is installed into this electric furnace 11, and the polycrystalline substance taught to this platinum crucible is heated in the heater section which is not illustrated, and is held in the crucible as melt 13. \*\*\*\* 15 is installed in this platinum crucible by that lower part, and seed crystal 14 is inserted in this point.

[0003] Growth of a single crystal holds the temperature of this seed crystal upper part more highly a little from the melting point of a crystal. If melt 13 is completely contacted to seed crystal 14 by fusing some seed crystal and this is dropped with the fall velocity according to the crystal raised down the furnace 11 currently held more at low temperature, since melt will be raised by the single crystal in a crucible 12 What is necessary is to lower the temperature of a furnace, to take out this platinum crucible, to break a platinum crucible and just to take out a single crystal after descent.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The configuration of the crucible used for this Bridgman method consists of idiosoma, a part to which the bottom of it was extracted, and a part of \*\*\*\*, as usually shown in drawing 2, but in order to enlarge effective length of a training single crystal and to raise productivity, using the crucible of a flat bottom which lost the part of \*\*\*\* is also proposed (Japanese-Patent-Application-No. 4-80430 refer to number specification). However, although this part can play the role of a heat sink and can enlarge a crystal growth rate in early stages of crystal training since there is no neck section in the crystal generated when such a flat bottom crucible was used, productivity improves and the area of seed crystal becomes large further Henceforth [ the middle of crystal training ], the effectiveness of a heat sink cannot become small, either, and, for this reason, a crystal growth rate cannot be enlarged, a crystal with much air-bubbles-like inclusion is made, and the problem that productivity also worsens occurs.

[0005]

[Means for Solving the Problem] It is characterized by this coming to install the transparent matter in the bottom of seed crystal in visible and an infrared region in the approach of growing up a single crystal using seed crystal from melt with a Bridgman method, about the manufacture approach of the single crystal by the Bridgman method with which this invention solved such disadvantage and a trouble.

[0006] Namely, the result to which this invention persons examined many things about the single-crystal-growth approach by the Bridgman method, About this, the experiment about the existence of the ingredient directly under seed crystal, a crystal growth rate, and the air-bubbles-like inclusion under crystal is conducted. In order to gather a crystal growth rate, without producing air-bubbles-like inclusion into a crystal In the approach of growing up a single crystal using seed crystal from melt with a Bridgman method It found out that the crystal which stripping of heat becomes good

since this thing will often let radiant heat pass if the transparent matter is installed in the bottom of seed crystal, a crystal growth rate also becomes large, does not have air-bubbles-like inclusion, either, and does not have a crack can be obtained, and this invention was completed. This is explained further in full detail below.

[0007]

[Function] Although this invention is characterized by this coming to install the transparent matter in the bottom of seed crystal in visible and an infrared region about the manufacture approach of a single crystal in the approach of growing up a single crystal with a Bridgman method as described above, the profitableness that a growth rate can be gathered is given without there being no air-bubbles-like inclusion in the single crystal which is obtained according to this, and also generating a crack.

[0008] It is characterized by this coming to install the transparent matter in the bottom of seed crystal in visible and an infrared region about amelioration of the approach the manufacture approach of the single crystal by this invention manufactures a single crystal with a Bridgman method. Therefore, in the bottom of the seed crystal 4 in above mentioned drawing 1, this has the high melting point and should just install the crystal of the crystal which the gadolinium gallium garnet (it outlines Following GGG) crystal which is a transparent ingredient, or a quartz blocks or raises in visible [ as matter which often lets radiant heat pass ], and an infrared region of the same kind. However, as an approach of preventing this, since the disadvantage that a crack goes into the crystal which will be raised if seed crystal becomes thick in this case arises, it is Japanese Patent Application No. The disadvantage that a crack goes into the crystal which raises the thickness of the seed crystal which touches the crystal raised as shown in No. 45376 [ five to ] by making it thin is solvable. In addition, since it is desirable to install the transparent matter in the bottom of seed crystal in this invention in visible and an infrared region, and to tell radiant heat caudad efficiently, it is effective to consider as the thing of the configuration which does not have a bottom as a crucible of noble metals.

[0009] Although the melt 3 of the polycrystalline substance by which the platinum crucible 2 is installed into the electric furnace 1 in drawing 1, and melting was carried out with heating in the heater section which is not illustrated into this crucible 2 although drawing 1 showed drawing of longitudinal section of the single crystal manufacture approach by this invention is held, under this platinum crucible 2, the transparent matter 5 is formed in the tabular seed crystal 4 and the bottom of it in visible and an infrared region.

[0010] Therefore, although a single crystal will grow up in this crucible 2 if this melt 3 is contacted to seed crystal 4 according to a Bridgman method and this is dropped with the fall velocity according to crystal training down the furnace 1 currently held more at low temperature Since the transparent matter is made this seed crystal installation 5 in visible and an infrared region at that lower part, the profitableness that a crack stops occurring in a single crystal in this case, and air-bubbles-like inclusion is not generated is given.

[0011] In addition, although magnitude of the seed crystal used when manufacturing a single crystal by this invention is made into arbitration, since, as for this seed crystal, a crack goes into the thing whose diameter is 78.0-79.5mm, then the single crystal which will be obtained if seed crystal is thick although it is good when a bore uses the platinum crucible which is 80mm, it is good [ this ] for thickness to consider as a thing 32mm or less. Moreover, although the magnitude of the transparent ingredient used here is the same as seed crystal, and good, this thickness is good to consider as what [ 30-50mm ] is thicker than seed crystal.

[0012] according to [ since manufacture of the single crystal by this invention is applicable to all the matter manufactured by the Bridgman method ] this --  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ , a germanium acid bismuth (BGO), and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  etc. -- a single crystal can be manufactured advantageously.

[0013]

[Example] Next, the example of this invention and the example of a comparison are given. Die length with an example and the example bore of a comparison of 90mm At the pars basilaris ossis occipitalis of the platinum crucible of the shape of a cylinder which is 180mm, for the diameter of 89.5mm the seed crystal of the disc-like germanium acid bismuth (BGO) whose thickness is 20mm, and under it The diameter of 89.5mm, The raw material which carried out temporary quenching at 900 degree C after installing a GGG crystal with a thickness of 50mm and mixing the

bismuth oxide with a purity of 4 Ns and diacid-ized germanium with a purity of 4 Ns at a rate of 2:3 (mole ratio) on seed crystal was paid for 5,000g. Subsequently, it is the peak temperature of a furnace so that seed crystal may not be melted completely. It considers as 1,200 degrees C. When this thickness dissolves a part of upper part of the seed crystal which is 20mm and begins crystal growth It was checked that a crystal is raised for this with the fall velocity of 1mm/o'clock, there is also no crack in the BGO single crystal obtained when the crack in the BGO single crystal which tore and raised the platinum crucible after training termination, and the existence of air-bubbles-like inclusion were investigated, and there is also no air-bubbles-like inclusion.

[0014] However, the crystal of GGG is not installed in the bottom of this seed crystal for a comparison, but it is a disk made from an alumina opaque to a tubed crucible (the diameter of 89.5mm). Also although the crack was not seen by this single crystal when the crack of the BGO single crystal which attached the bottom with a thickness of 5mm, processed like the example, made the BGO single crystal, took out this single crystal, and was obtained, and the existence of air-bubbles-like inclusion were investigated This had much air-bubbles-like inclusion.

[0015]

[Effect of the Invention] Although this invention is characterized by this coming to install the transparent matter in the bottom of seed crystal in visible and an infrared region about the manufacture approach of a single crystal in the approach of growing up a single crystal using seed crystal from melt with a Bridgman method as described above, it is given by that what does not have a crack in the target single crystal according to this, and does not have air-bubbles-like inclusion can be obtained with sufficient productivity profitableness.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

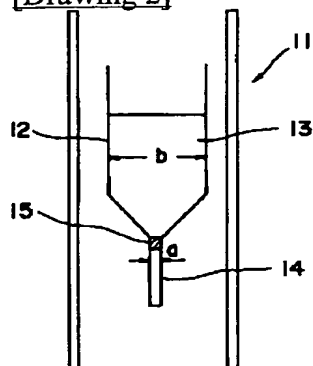
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

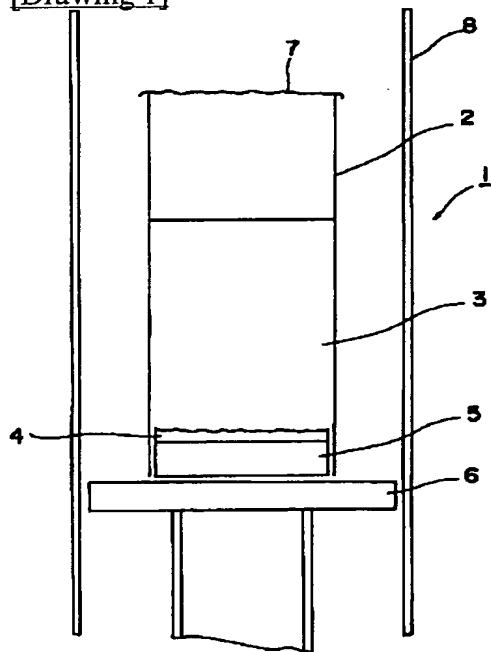
DRAWINGS

---

[Drawing 2]



[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-10672

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C30B 11/00識別記号  
Z  
片内整理番号

P 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 項)

(21) 出願番号 特願平5-154933

(22) 出願日 平成5年(1993)6月25日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 桑原 由則

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72) 発明者 牧川 新二

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72) 発明者 滝王 俊彦

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 単結晶の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はブリッジマン法により気泡介在物のない単結晶を生産性よく育成させる単結晶の製造方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明による単結晶の製造方法は、ブリッジマン法で融液から種結晶を用いて単結晶を成長させる方法において、種結晶の下に可視、赤外領域で透明な物質を設置してなることを特徴とするものである。



(2)

特開平7-10672

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ブリッジマン法で融液から種結晶を用いて単結晶を成長させる方法において、種結晶の下に可視、赤外領域で透明な物質を設置してなることを特徴とする単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は単結晶の製造方法、特にブリッジマン法により、生産性よく単結晶を育成させる単結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ブリッジマン法は公知のものであるが、これは例えば図2に示した装置で行われる。図2はブリッジマン法による単結晶成長方法の断面図を示したものであり、この電気炉11の中には白金ルツボ12が設置されており、この白金ルツボに仕込まれた多結晶体は図示されていないヒーター部で加熱されて融液13としてルツボ内に保持されている。この白金ルツボにはその下方に種管15が設置されており、この先端部に種結晶14が挿入されている。

【0003】単結晶の成長は、この種結晶上部の温度を結晶の融点よりやや高めに保持し、種結晶の一部を溶融することで融液13を種結晶14に完全に接触させ、これをより低温に保持されている炉11の下方に育成する結晶に応じた降下速度で降下させると、融液がルツボ12の中で単結晶に育成されるので、降下後、炉の温度を下げてこの白金ルツボを取り出し白金ルツボを酸って単結晶を取り出せばよい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このブリッジマン法に用いられるルツボの形状は通常は図2に示したように胴体部とその下を絞った部分および種管の部分からなっているが、育成単結晶の有効長を大きくして生産性を上げるために、種管の部分を除く平底のルツボを用いることも提案されている（特開平4-80430号明細書参照）。しかし、このような平底ルツボを用いると生成した結晶にネック部がないので生産性は向上し、さらに種結晶の面積が大きくなるためにこの部分がヒートシンクの役割をはたし、結晶の成長速度を結晶育成の初期で大きくすることができ、結晶育成の中期以降ではヒートシンクの効果も小さくなり、このため結晶の成長速度を大きくすることができず、気泡状の介在物の多い結晶ができしまい、また生産性も悪くなるという問題が起きる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、問題点を解決したブリッジマン法による単結晶の製造方法に関するものであり、これはブリッジマン法で融液から種結晶を用いて単結晶を成長させる方法において、種結晶の下に可視、赤外領域で透明な物質を設置してなることを特徴とするものである。

2

【0006】すなわち、本発明者らはブリッジマン法による単結晶育成方法について種々検討した結果、これについては種結晶直下の材料と結晶の成長速度および結晶中の気泡状介在物の有無についての実験を行ない、結晶に気泡状介在物を生じず、かつ結晶の成長速度を上げるには、ブリッジマン法で融液から種結晶を用いて単結晶を成長させる方法において、種結晶の下に透明な物質を設置すればこのものが輻射熱をよく通すので熱の放散がよくなり、結晶の成長速度も大きくなって気泡状の介在物もなく、クラックのない結晶を得ることができるということを見出して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0007】

【作用】本発明は単結晶の製造方法に関するものであり、これは前記したようにブリッジマン法で単結晶を成長させる方法において、種結晶の下に可視、赤外領域で透明な物質を設置してなることを特徴とするものであるが、これによれば得られる単結晶に気泡状の介在物がなくクラックも発生せずに、成長速度を上げられるという有利性が与えられる。

【0008】本発明による単結晶の製造方法は、ブリッジマン法で単結晶を製造する方法の改良に関するものであり、これは種結晶の下に可視、赤外領域で透明な物質を設置してなることを特徴とするものである。したがって、これは例えば前記した図1における種結晶4の下に、融点が高く、輻射熱をよく通す物質としての可視、赤外領域で透明な材料であるガドリニウム・ガリウム・ガーネット（以下GGGと略記する）結晶あるいは石英のブロック、あるいは育成する結晶の同種の結晶を設置すればよい。しかし、この場合種結晶が厚くなると育成する結晶にクラックが入るという不利が生ずるので、これを防ぐ方法としては特開平 5-45376号に示されているように育成する結晶と接する種結晶の厚さを薄くすることで育成する結晶にクラックが入るという不利は解決できる。なお、本発明では種結晶の下に可視、赤外領域で透明な物質を設置し、輻射熱を効率よく下方に伝えることが好ましいことから、貴金属のルツボとしては底のない形状のものとすることが効果的である。

【0009】図1は本発明による単結晶製造方法の縦断面図を示したものであるが、図1における電気炉1の中には白金ルツボ2が設置されており、このルツボ2の中には図示されていないヒーター部での加熱で溶融された多結晶体の融液3が保持されているが、この白金ルツボ2の下方には板状の種結晶4とその下に可視、赤外領域で透明な物質5が設けられている。

【0010】したがって、ブリッジマン法にしたがってこの融液3を種結晶4と接触させ、これをより低温に保持されている炉1の下方に結晶育成に応じた降下速度で降下させると単結晶がこのルツボ2の中で育成されるのであるが、この種結晶にはその下部に可視、赤外領域で

(3)

特開平7-10672

3

透明な物質が設置されているので、この場合には単結晶にクラックが発生しなくなり、気泡状の介在物が発生することもないという有利性が与えられる。

【0011】なお、本発明によって単結晶を製造するときに使用する種結晶の大きさは任意とされるが、内径が80mmの白金ルツボを使用するとき、この種結晶は直径が78.0〜79.5mmのものとすればよいが、種結晶が厚いと得られる単結晶にクラックが入るので、これは厚さが32mm以下のものとするのがよい。また、ここに使用される透明な材料の大きさは種結晶と同じとすればよいが、この厚さは種結晶よりも厚い30〜50mmのものとするのがよい。

【0012】本発明による単結晶の製造はブリッジマン法により製造されるすべての物質に対して適用することができるので、これによれば $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、ゲルマニウム酸ビスマス（BGO）、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などの単結晶を有利に製造することができる。

【0013】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげる。

実施例、比較例

内径90mmで長さが180mmの円筒状の白金ルツボの底部に直径89.5mmで厚さが20mmの円盤状のゲルマニウム酸ビスマス（BGO）の種結晶とその下に直径89.5mm、厚さ50mmのGGG結晶を設置し、種結晶の上に純度4Nの酸化ビスマスと純度4Nの二酸化ゲルマニウムとを2:3（モル比）の割合で混合したのち、900℃で仮焼した原料を5,000gを入れた。ついで種結晶を完全に溶かさないように炉のピーク温度を1,200℃とし、この厚さが20mmの種結晶の上部の一部を溶解して結晶成長を始めた後、これを降下速度1mm/時で結晶を育成し、育成終了後、\*30

4

\*白金ルツボを抜いて育成したBGO単結晶中のクラックおよび気泡状介在物の有無をしらべたところ、得られたBGO単結晶にはクラックもなく、気泡状介在物もないことが確認された。

【0014】しかし、比較のためにこの種結晶の下にGGGの結晶を設置せず、筒状のルツボに不透明のアルミナ製円板（直径89.5mm、厚さ5mm）の底をつけ、実施例と同様に処理してBGO単結晶を作り、この単結晶を取り出して得られたBGO単結晶のクラックおよび気泡状介在物の有無をしらべたところ、この単結晶にはクラックはみられなかったけれども、これは気泡状の介在物の多いものであった。

【0015】

【発明の効果】本発明は単結晶の製造方法に関するものであり、これは前記したようにブリッジマン法で融液から種結晶を用いて単結晶を成長させる方法において、種結晶の下に可視、赤外領域で透明な物質を設置してなることを特徴とするものであるが、これによれば目的とする単結晶をクラックがなく、気泡状の介在物のないものを生産性よく得ることができるといふ有利性が与えられる。

【図面の簡単な説明】

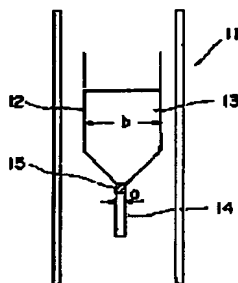
【図1】本発明による単結晶の製造方法の縦断面図を示したものである。

【図2】公知のブリッジマン法による単結晶成長方法の縦断面図を示したものである。

【符号の説明】

1、11…電気炉、2、12…白金ルツボ、3、13…融液、4、14…種結晶、5…透明材料、15…種管。

【図2】



(4)

特開平7-10672

【図1】

